

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-029035

(43)Date of publication of application : 28.01.2000

(51)Int.Cl.

G02F 1/1339

(21)Application number : 10-194661

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 09.07.1998

(72)Inventor : SUZUKI NAOYA

KOTANI SHOJI

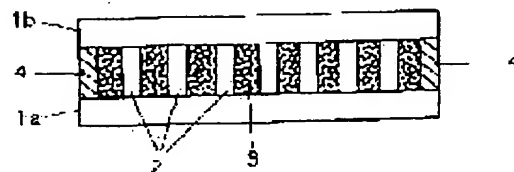
UEDA HIDEAKI

## (54) LIQUID CRYSTAL ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid crystal element which is not affected by hardness or softness of substrates compared with a conventional liquid crystal element, to be able to keep liquid crystal layer thickness constant over a long period and to stably obtain a desired contrast and reflectance thereby.

SOLUTION: A liquid crystal element is equipped with the first and the second substrates 1a and 1b, at least one of which is transparent, disposed to face oppositely, a plurality of columnar structural bodies 2 provided between the substrates 1a and 1b, and liquid crystal 3 enclosed within a space between the columnar structural bodies 2 provided between the substrates 1a and 1b. The columnar structural bodies 2 are formed with photoresist obtained from a photoresist material with 10-15 SP value.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-29035

(P2000-29035A)

(43) 公開日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 2 F 1/1339	5 0 0	G 0 2 F 1/1339	5 0 0 2 H 0 8 9

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-194661

(22) 出願日 平成10年7月9日 (1998.7.9)

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 鈴木 直也

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 小谷 昌二

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 100074125

弁理士 谷川 昌夫

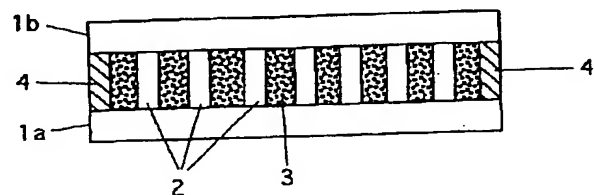
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 少なくとも一方が透明な一对の基板間に液晶を封入した液晶素子であって、従来素子に比べて基板の硬軟に影響されることがなく、また、長期にわたり液晶層の厚みを一定に保つことができ、これにより所望のコントラスト及び反射率が安定的に得られる液晶素子及びその簡単な製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも一方が透明な、対向配置された第1及び第2の基板1a及び1bと、基板1a、1b間に設けられた複数の柱状構造体2と、基板1a、1b間における柱状構造体2間の空間に封入された液晶3とを備えており、柱状構造体2は、SP値が10～15のホトレジスト材料から得られるホトレジストで形成されている液晶素子及びその製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明な、対向配置された第1及び第2の基板と、  
該基板間に設けられた複数の柱状構造体と、  
前記基板間における前記柱状構造体間の空間に封入された液晶とを備えており、  
前記柱状構造体は、SP値が10～15の材料から得られる高分子物質で形成されていることを特徴とする液晶素子。

【請求項2】 前記高分子物質がホトレジストである請求項1記載の液晶素子。

【請求項3】 前記高分子物質で形成されている前記柱状構造体の高さは3 $\mu$ m～20 $\mu$ mである請求項1又は2記載の液晶素子。

【請求項4】 前記高分子物質で形成されている前記柱状構造体の高さは5 $\mu$ m～15 $\mu$ mである請求項1又は2記載の液晶素子。

【請求項5】 前記第1及び第2の基板のそれぞれは電極を有するものであり、該両基板は該電極が互いに向き合うように対向配置されている請求項1から4のいずれかに記載の液晶素子。

【請求項6】 前記第1及び第2の基板のうち少なくとも液晶素子観察側に配置される基板は透明ガラス板又は透明合成樹脂フィルムである請求項1から5のいずれかに記載の液晶素子。

【請求項7】 前記両基板の周縁部間が封止剤で封止されている請求項1から6のいずれかに記載の液晶素子。

【請求項8】 前記柱状構造体と前記第1又は(及び)第2の基板との間に電気絶縁性膜が形成されている請求項1から7のいずれかに記載の液晶素子。

【請求項9】 前記柱状構造体と前記第1又は(及び)第2の基板との間に配向膜が形成されている請求項1から8のいずれかに記載の液晶素子。

【請求項10】 第1の基板の片方の面に、SP値が10～15のホトレジスト材料を所定の厚さで塗布するホトレジスト材料塗布工程と、  
前記ホトレジスト材料の塗膜から所定の露光パターンで露光処理を施す露光工程と、  
前記露光工程後、前記塗膜を現像処理して前記露光パターンに対応した複数の柱状構造体を得る現像工程と、  
前記柱状構造体の上から、第2の基板を被せて前記第1基板上方に重ね設ける基板重ね合わせ工程と、  
前記柱状構造体間に液晶を配置する液晶配置工程とを含むことを特徴とする液晶素子の製造方法。

【請求項11】 前記ホトレジスト材料塗布工程では、前記ホトレジスト材料を厚さ3 $\mu$ m～20 $\mu$ mで塗布する請求項10記載の液晶素子の製造方法。

【請求項12】 前記ホトレジスト材料塗布工程では、前記ホトレジスト材料を厚さ5 $\mu$ m～15 $\mu$ mで塗布する請求項10記載の液晶素子の製造方法。

【請求項13】 前記露光工程前に、前記ホトレジスト材料塗膜にプレベーク処理を施す請求項10から12のいずれかに記載の液晶素子の製造方法。

【請求項14】 前記露光工程後、前記現像工程前に、前記塗膜に露光後ベーク処理を施す請求項10から13のいずれかに記載の液晶素子の製造方法。

【請求項15】 前記現像工程後、前記基板重ね合わせ工程及び液晶配置工程前に、該現像工程により得られる柱状構造体に対しポスト露光処理及びポストベーク処理を施す請求項10から14のいずれかに記載の液晶素子の製造方法。

【請求項16】 前記第1及び第2の基板としてそれぞれ電極を有するものを用い、前記ホトレジスト材料塗布工程においては第1基板の電極形成面上にホトレジスト材料を塗布するとともに、前記基板重ね合わせ工程においては第2基板をその電極形成面を柱状構造体に向けてその上に被せることにより、該両基板を該電極が互いに向き合うように対向配置させる請求項10から15のいずれかに記載の液晶素子の製造方法。

【請求項17】 前記第1及び第2の基板のうち少なくとも液晶素子観察側に配置される基板として透明ガラス板又は透明合成樹脂フィルムを用いる請求項10から16のいずれかに記載の液晶素子の製造方法。

【請求項18】 前記両基板の周縁部間を封止剤で封止する工程を含む請求項10から17のいずれかに記載の液晶素子の製造方法。

【請求項19】 前記柱状構造体と前記第1又は(及び)第2の基板との間に配向膜を形成する工程を含む請求項10から18のいずれかに記載の液晶素子。

【請求項20】 前記柱状構造体と前記第1又は(及び)第2の基板との間に電気絶縁性膜を形成する工程を含む請求項10から19のいずれかに記載の液晶素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、少なくとも一方が透明な一対の基板間に柱状構造体と液晶とを配置した液晶素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一対の基板間に液晶を封入した液晶素子において、所定の駆動電圧で、所定のコントラスト、所定の反射率等を得るためには基板間隙すなわち液晶の厚みを一定に保つことが重要である。基板間隙を一定に保つために、両基板間にプラスチック、ガラス等の材料からなる多数の粒状等のスペーサを挟持させることが行われている。スペーサは基板を組み立てる前に予め一方の基板に散布する、液晶材料中に予め混入させておく等の方法で使用する。

【0003】 しかし、多数のスペーサを目的とする面積範囲に均一に散布等することは技術的に困難である。ま

た、一対の基板の少なくとも一方が柔軟性のあるフィルム又はシート状のものである場合、基板間にスペーサを挟持しただけでは基板表面に加えられた圧力により液晶層の厚みが部分的に変化して表示が変化し易い。また、スペーサによる方法では長期にわたり液晶層を所定の形状に保つことが困難である。そこで、基板間隙の液晶領域間に所定厚さの例えば樹脂からなる壁状構造体を形成することが提案されている。

【0004】例えば、特開昭62-203123号公報によると、一対の電極付きフレキシブル基板間に液晶を封入した液晶素子において、該基板間に厚さ均一のマトリクス状に連続するポリマーからなる堰を固着し、該堰により互いに分離された複数のセル内に液晶を互いに独立して封入した液晶素子が開示されている。そして、これにより基板周縁部からの液晶の漏れだしを防止するために基板周縁部間をシールすることが不要になり、大面積又は長尺に形成した液晶素子を切断して任意のサイズや形状の液晶素子を得ることができるとしている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開昭62-203123号公報による液晶素子においても、堰（壁状構造体）の材料である高分子物質の種類によっては液晶中に該高分子物質が溶けだして、液晶の特性を損なったり、壁状構造体の形状が経時的に変化したりする。壁状構造体の形状が崩れると、基板間隔が変化するようになる。これらの場合、十分なコントラスト及び反射率が得られなくなる。液晶を作動させるのに必要な駆動電圧が全液晶領域にわたり均一にならず、そのため全液晶領域を同じように作動させるために駆動電圧を高くしなければならなくなるという難点もある。

【0006】そこで本発明は、少なくとも一方が透明な一対の基板間に液晶を封入した液晶素子であって、従来素子に比べて基板の硬軟に影響されることなく、また、長期にわたり液晶層の厚みを一定に保つことができ、これにより所望のコントラスト及び反射率が安定的に得られる液晶素子及びその簡単な製造方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために本発明者は研究を重ね、以下の①、②及び③の知見を得た。

① 基板の少なくとも一方が柔軟な材料からなるものである場合に基板間隔を所定の間隔に保つためには、基板対間に複数の柱状構造体を形成しておき、該柱状構造体間の空間に液晶を満たせばよい。

② この柱状構造体の材料として例えばホトレジストを採用し、一方の基板上にホトレジスト材料を所定の厚さに塗布し、該塗膜を所定のフォトリソを介して露光、現像してホトレジストからなる柱状構造体とすることにより、スペーサを用いなくても所望の高さの柱状構造体

を得ることができる。また、フォトリソを介して露光する方法により、極めて精度の良い柱状構造体を得ることができる。

③ 高分子物質と溶剤等の液体との相互作用を示す主要なパラメータとして溶解度パラメータSPがあり、柱状構造体の材料としてSP値が10～15の材料から得られる高分子物質を用いれば、液晶中への該高分子物質の溶け出しが無視できる程度に少なくなり、柱状構造体の形状を一定に保つことができる。そして、その結果液晶相の厚みを一定に保つことができる。

【0008】前記知見に基づき本発明は、少なくとも一方が透明な、対向配置された第1及び第2の基板と、該基板間に設けられた複数の柱状構造体と、前記基板間における前記柱状構造体間の空間に封入された液晶とを備えており、前記柱状構造体は、SP値が10～15の材料から得られる高分子物質で形成されていることを特徴とする液晶素子を提供する。

【0009】前記本発明の液晶素子によると、基板対間に高分子物質からなる複数の柱状構造体が予め形成され、該柱状構造体間の領域に液晶が保持されているため、基板の少なくとも一方が柔軟な材料からなるものである場合にも、基板対間隔を所定の間隔に保つことができる。また、基板対間隔の維持にあたりスペーサを必要としない。また、液晶は一般的に溶解度パラメータSPの値が8以下であるが、本発明の液晶素子において柱状構造体を構成している高分子物質は溶解度パラメータSPの値が10～15の範囲にある材料から得られるものであるため、液晶に対して溶解せず又は殆ど溶解せず、長期にわたり該柱状構造体の所定の形状が保持される。これにより、基板対の間隔すなわち基板対間の液晶層の厚みを一定に保つことができ、所望のコントラスト及び所望の反射率を保つことができる。

【0010】なお、材料のSP値は、測定対象である材料と予めSP値の分かっている溶剤とを混ぜ、相溶するか否かで測定することができる。前記高分子物質を得るための材料のSP値が10より小さくなってくると、液晶のSP値と近くなって柱状構造体を構成する高分子物質が液晶中に溶け出し易くなる。また、このSP値が15より大きくなってくると、高分子物質の吸湿性が増大し、柱状構造体が水分を吸収して液晶性能が低下し易くなる。

【0011】また、前記高分子物質の種類は特に限定されないが、ホトレジストを採用することにより、簡単に所望の基板間隔を得ることができる。また、前記知見に基づき本発明は、第1の基板の片方の面に、SP値が10～15のホトレジスト材料を所定の厚さに塗布するホトレジスト材料塗布工程と、前記ホトレジスト材料の塗膜から所定の露光パターンで露光処理を施す露光工程と、前記露光工程後、前記塗膜を現像処理して前記露光パターンに対応した複数の柱状構造体を得る現像工程

と、前記柱状構造体の上から、第2の基板を被せて前記第1基板上方に重ね設ける基板重ね合わせ工程と、前記柱状構造体間に液晶を配置する液晶配置工程とを含むことを特徴とする液晶素子の製造方法を提供する。

【0012】前記本発明の液晶素子の製造方法によると、柱状構造体の材料としてホトレジストを採用し、一方の基板上にホトレジスト材料を所定厚さで予め塗布しておき、該塗膜を露光、現像して柱状構造体を得るが、さらに、柱状構造体を形成した基板を新たな基板で挟み込むことにより所定厚さの液晶層を形成できる。また、所望の柱状構造体を得られるような複数の開口を有するフォトリソマスクを介してホトレジスト材料塗膜を露光、現像して柱状構造体を得るため、マスク形状に応じた極めて精度の良い柱状構造体を得ることができる。

【0013】なお、本発明において、「ホトレジスト材料」とは、露光及び現像によりホトレジストを得るための原材料を指し、「ホトレジスト」とは、ホトレジスト材料を露光及び現像して得られる材料を指す。ネガタイプの場合、ホトレジスト材料は低分子のモノマー又は（及び）オリゴマーであり、露光した部分が重合することにより高分子物質となり、未露光部分は現像により除去される。ポジタイプの場合、ホトレジスト材料は高分子物質であり、露光した部分はアルカリ性現像液への溶解性が増大し、現像することによって該露光部分が除去されて、未露光部分が高分子物質として残る。

【0014】本発明の液晶素子及びその製造方法において、柱状構造体は断面形状が円形、四角形等の多角形、壁板状等のいずれであってもよい。いずれにしても、基板間に連続した液晶領域が形成されるようにする。前記柱状構造体の高さは、個々の柱状構造体の径、柱状構造体の分布密度等にもよるが、前記両基板間に所定厚さで液晶を封入するために、そしてあまり高くなりすぎて外部からの荷重でたやすく座屈してしまうことがないように、それには限定されないが、概ね $3\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $5\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ 程度にすることができる。

【0015】透明基板側から見たときの観察面の光変調領域における柱状構造物（柱状構造体）の占める面積の割合が0.5%（開口率99.5%）以上であれば、液晶素子として最低限必要な強度を得ることができる。光変調領域における柱状構造物の占める面積の割合が増加するにしたがって光変調部の面積は小さくなるが、その割合が40%（開口率60%）以下であれば液晶素子として実用上十分な特性が得られる。上記を考慮して、柱状構造物（柱状構造体）の幅方向の大きさは $2\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ 程度、柱間隔は $3\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ 程度とすることができる。

【0016】また、前記両基板の周縁部間の液晶漏れを防止するために、前記柱状構造体の一部を該両基板の周縁部間に延在させた封止壁とすることができる。或いは、例えば樹脂等の封止剤で別途に形成された封止壁を設けてもよい。封止壁は基板対を接着する接着剤としての役割も有する。この場合、封止剤として、補助的に粒状等の多数のスペーサを含む封止剤を採用しても構わない。

【0017】また、本発明の液晶素子において、第1及び第2基板のそれぞれは駆動電圧を印加するための電極を備えたものとすることができる。この場合例えば該両基板を該電極が互いに向き合うように対向配置することができる。また、本発明の液晶素子の製造方法においても、第1及び第2基板としてそれぞれ電極を備えたものを採用することができる。この場合、例えば前記ホトレジスト材料を第1基板の電極形成面上に塗布するとともに、第2基板をその電極形成面を柱状構造体に向けてこれに被せることにより、該両基板を該電極が向き合うように対向配置させることができる。なお、第1及び第2基板の少なくとも一方に電極を設けない場合も、例えば外部電極を用いて該両基板間の液晶に駆動電圧を印加することにより、表示を行うことは可能である。

【0018】また、第1及び第2の基板として電極付き基板を採用する場合であれ、そうでない場合であれ、前記柱状構造体と前記第1又は（及び）第2の基板との間に電気絶縁性膜を形成してもよい。第1、第2基板として電極付き基板を採用するときは、電気絶縁性膜を設けると両基板間の電氣的短絡防止に役立つ。電気絶縁性膜は例えば少なくとも一方の基板の電極形成面上に形成しておくことができる。

【0019】また、前記柱状構造体と前記第1又は（及び）第2の基板との間に配向膜を形成してもよい。配向膜を設けると、液晶を所定の一定方向に配向させることができる。配向膜は電気絶縁性膜を兼ねていてもよい。また、それは柱状構造体と基板とを接着する接着剤を兼ねていてもよい。配向膜は第1基板の柱状構造体を形成すべき面上又は（及び）第2基板の柱状構造体に向けて被せられる面上に形成しておけばよい。また、第1基板上に柱状構造体を形成し、その上に配向膜を設けたものを用意し、一方、第2基板の片方の面に同様の配向膜を形成したものを用意し、両者の配向膜を高温度にて貼り合わせることもでき、これにより該配向膜を接着剤を兼ねるものとすることができる。

【0020】また、本発明方法において、前記露光工程における露光処理は、それには限定されないが、例えば、前記柱状構造体を形成できるように露光用開口を形成したフォトリソマスクで前記ホトレジスト材料塗膜を覆い、該マスクの上から該塗膜に所定の光を照射することで行える。露光及び現像処理については、露光後のホトレジスト材料塗膜を現像液に接触させて、該ホトレジスト材料がポジタイプかネガタイプかに応じて、露光された部分又は露光されなかった部分を溶解等させて除去することで行える。

【0021】また、本発明方法において、前記露光工程前に、前記ホトレジスト材料塗膜に所定温度及び時間でプレベーク処理を施してもよい。プレベーク処理を行うことにより、ホトレジスト材料中の有機溶剤を除去することができる。また、前記露光工程後、前記現像工程前に、前記塗膜に所定温度及び時間で露光後ベーク処理を施してもよい。このように、露光後にホトレジスト材料塗膜にベーク処理を施すことにより、露光によるパターン形成を完結することができる。

【0022】さらに、必要に応じて、前記現像工程後であって前記基板重ね合わせ工程及び液晶配置工程前に、該現像工程により得られる柱状構造体に対しポスト露光処理及びポストベーク処理を施してもよい。ポスト露光処理は、柱状構造体が形成された第1基板の全体に対して行えばよい。ポスト露光処理を行うことにより、ホトレジスト中の感光剤や反応促進剤等の添加物の液晶中への流出を抑制することができ、該添加物による液晶性能の低下をその分抑制することができる。また、ポスト露光処理及びポストベーク処理を行うことにより、第1基板と柱状構造体との密着性を向上させることができる。

【0023】なお、本発明方法においては、柱状構造体が形成された第1基板上に第2基板を重ね設けた後に両基板間に液晶を封入してもよいが、第1基板上に形成された柱状構造体間の領域に液晶を満たした後、その上に第2基板を重ね設けて、第1及び第2基板で柱状構造体及び液晶を挟み込むこともできる。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の1実施形態である液晶素子は、少なくとも一方が透明な、第1及び第2の電極付き基板を有する。該基板は、該電極が互いに向き合うように対向配置されている。また、該基板間には複数の柱状構造体が形成されている。該複数の柱状構造体はSP値が10～15の材料から得られる高分子物質からなるものである。前記基板間における前記柱状構造体間の空間には液晶が封入されている。

【0025】前記本発明の実施形態の液晶素子は、例えば次のようにして作製できる。前記高分子物質としてホトレジストを採用し、まず、第1の電極付き基板の電極形成面に、SP値が10～15のホトレジスト材料を所定の厚さで塗布する。ホトレジスト材料の塗布は、スピンコーティング法等の公知の方法で行える。ホトレジスト材料は、概ね3 $\mu$ m～20 $\mu$ m程度、より好ましくは5 $\mu$ m～15 $\mu$ m程度の厚膜となるように均一に塗布する。

【0026】本発明における「基板」は、可撓性のある又は可撓性に乏しい板状部材、柔軟性のあるフィルム等を含む概念のものであり、例えば、1対の基板のうち一方が複合膜を保持し得るだけの硬度を有する板状のものであり、他方が該複合膜を保護するための、例えばフィ

ルム状のものであることも考えられる。第1及び第2基板の双方がフィルム状等の柔軟な材料からなるものであっても勿論構わない。

【0027】第1及び第2の電極付き基板のうち少なくとも液晶素子観察側の電極付き基板を透明基板上に透明電極を形成したものとすればよい。透明基板の材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネイト、ポリエーテルスルホン等の樹脂やガラス等を採用できる。透明電極としてはITO (Indium Tin Oxide)、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{InO}_3$ 等の材料からなる電極、薄い金属膜からなる電極等を用いることができる。

【0028】次いで、所望の柱状構造体を形成できるようなフォトマスクで前記ホトレジスト材料の塗膜を覆い、該マスクの外側から該塗膜に該ホトレジスト材料に応じた所定の光を照射する。なお、露光前又は(及び)露光後現像前に、前記ホトレジスト材料塗膜に対してベーク処理を行ってもよい。露光前のベーク(プレベーク)処理は、具体的にはホトレジスト材料を塗布した基板をホットプレート上に載置することで行える。このときの加熱温度は例えば100℃以上に行うことができる。露光後のベーク(露光後ベーク)処理も同様に、露光後のレジスト付き基板を例えば100℃以上のホットプレート上に載置することで行える。

【0029】次いで、露光後の塗膜を現像液に浸ける等して接触させ、該ホトレジスト材料がポジタイプかネガタイプかに応じて、露光部分又は未露光部分を溶解等して除去する。さらに、現像後の塗膜を純水等で洗浄し、乾燥させる。これにより、マスク形状に応じた柱状構造体が得られる。この後、必要に応じて、ポスト露光及びポストベーク処理を行ってもよい。ポスト露光処理とは、柱状構造にパターンニングされたレジスト付き基板の全体を露光する処理をいう。ポスト露光を行うことにより、基板とレジストの密着性を高めることができる。また、ポストベーク処理は、具体的にはポスト露光後のレジスト付き基板をホットプレート上に載置することで行える。このときの加熱温度は例えば100℃以上に行うことができる。ポストベークにより基板とレジストの密着性が向上する。

【0030】次いで、第2の電極付き基板を、その電極形成面を柱状構造体の方に向けてこれに重ね、第1の電極付き基板と第2の電極付き基板とで柱状構造体を挟み込む。次いで、液晶注入口を残し、樹脂等の封止剤を用いて第1及び第2基板周縁部間を封止する。なお、柱状構造体形成と同時に、同じホトレジスト材料を用いて第1基板の周縁部に封止壁を形成しておくこともできる。

【0031】このようにして得られた空セルの注入口から液晶を真空注入することにより、液晶素子が得られる。液晶の種類は特に限定されず、ネマティック液晶、スメクティック液晶、コレステリック相を示す液晶(コレステリック液晶、ネマティック液晶に所定のヘリカル



ピッチが得られるようにカイラル材料を添加したカイラルネマティック液晶等)等のいずれも用いることができる。

【0032】このようにして得られる本発明の1実施形態の液晶素子の1例の断面を図1に示す。この液晶素子は、第1電極付き基板1a及び第2の電極付き基板1bを有し、両基板は電極が対向するように配置されている。また、基板1a及び1bの間にはSP値10~15のホトレジスト材料から得られるホトレジストからなる複数の柱状構造体2が形成されており、基板1a、1b間の柱状構造体2間の空間には液晶3が満たされている。また、基板1a、1b間の周縁部には高分子体からなる封止壁4が形成されている。

【0033】この液晶素子によると、基板対1a、1b間に複数の柱状構造体2が予め形成され、柱状構造体2間の領域に液晶3が保持されているため、基板対1a、1bの少なくとも一方が柔軟な材料からなるものである場合にも、基板対間隔を所定の間隔に保つことができる。また、柱状構造体2を構成するホトレジストを得るためのホトレジスト材料は溶解度パラメータSPの値が10~15の範囲にあるため、これから得られるホトレジスト柱状構造体は、通常SP値が8以下である液晶3に対して溶解せず又は殆ど溶解せず、長期にわたり柱状構造体2の所定の形状が保持される。これにより、基板対1a、1bの間隔すなわち基板対間の液晶層の厚みを一定に保つことができ、所望のコントラスト及び反射率を保つことができる。なお、基板対間隔の維持にあたりスペーサは特に必要ないが、柱状構造体を形成するとともにスペーサを併用しても構わない。この場合、例えば第2基板1b上に予めスペーサを散布しておき、柱状構造体を形成した第1基板1aと重ね合わせることでセルを作製することができる。

【0034】また、柱状構造体2の材料としてホトレジストを採用し、一方の基板1a上にホトレジスト材料を所定厚さで予め塗布しておき、該塗膜を露光、現像して柱状構造体2を得る。さらに、柱状構造体2を形成した基板1aに新たな基板1bを重ね合わせて所定厚さの液晶層を形成できる。また、所望の柱状構造体得られるような複数の開口を有するフォトマスクを介してホトレジスト材料塗膜を露光、現像して柱状構造体2を得るため、マスク形状に応じた極めて精度の良い柱状構造体2を得ることができる。

【0035】柱状構造物(柱状構造体)を構成する樹脂として、液晶との接触角が小さいものを用いることにより、駆動電圧やコントラストなどのデバイス特性をより良好なものとするができる。液晶の種類にもよるが、例えば液晶との接触角が20°以下、より好ましくは17°以下となるような柱状構造物を用いることができる。

【0036】また、本発明の他の実施形態の液晶素子を

図2に示す。この液晶素子は、図1に示す液晶素子において、第1基板1aと柱状構造体2との間及び第2基板1bと柱状構造体2との間に、それぞれこれら基板の面積範囲にわたる電気絶縁性膜5が設けられたものである。その他の構成は、図1の液晶素子と同様であり、同じ部品には同じ参照符号を付している。この液晶素子によると、基板1a、1bの対向する面にそれぞれ設けられた電極間の電氣的短絡が防止される。

【0037】この液晶素子を作製するにあたっては、電極付き基板1a、1bの電極形成面上に予めSiO<sub>2</sub>等の電気絶縁性膜をスピンコート法、蒸着法等により形成しておく。この電極及び電気絶縁性膜付き基板1a、1bを用いて、図1の液晶素子の場合と同様にして液晶素子を作製する。また、本発明のさらに他の実施形態の液晶素子を図3に示す。この液晶素子は、図1に示す液晶素子において、第1基板1aと柱状構造体2との間及び第2基板1bと柱状構造体2との間に、それぞれこれら基板の面積範囲にわたる配向膜6が設けられたものである。その他の構成は、図1の液晶素子と同様であり、同じ部品には同じ参照符号を付している。この液晶素子によると、配向膜6の存在により、初期状態において液晶分子はその長軸方向が基板に垂直、平行又は一定角度傾いた方向に揃った配向状態となる。

【0038】この液晶素子を作製するにあたっては、電極付き基板1a、1bの電極形成面上に予めポリイミド配向膜、ポリアミック酸タイプ配向膜などの配向膜をスピンコーティング法等の方法により形成しておく。この電極及び配向膜付き基板1a、1bを用いて、図1の液晶素子の場合と同様にして液晶素子を作製する。また、図4に示すように、第1基板1aと柱状構造体2の間及び第2基板1bと柱状構造体2との間に、それぞれこれら基板の面積範囲にわたる電気絶縁性膜5及び配向膜6がこの順に設けられた液晶素子も、本発明のさらに他の実施形態として挙げることができる。この液晶素子によると、基板1a、1bの対向する面にそれぞれ設けられた電極間の電氣的短絡が防止されるとともに、初期状態において液晶分子が所定の配向状態となる。この液晶素子は、第1及び第2基板1a、1bの各電極形成面上に予め電気絶縁性膜5及び配向膜6を形成しておき、その他は図1の液晶素子の場合と同様にして作製できる。

【0039】また、図5に示すように、第1基板1aと柱状構造体2との間に基板の面積範囲にわたる電気絶縁性膜5及び配向膜6がこの順に形成された液晶素子も、本発明のさらに他の実施形態として挙げることができる。この液晶素子によると、図3の液晶素子と同様に、基板1a、1bの対向する面にそれぞれ設けられた電極間の電氣的短絡が防止されるとともに、初期状態において液晶分子が所定の配向状態となる。この液晶素子は、第1基板1aの電極形成面上に予め電気絶縁性膜5及び配向膜6を形成しておき、その他は図1の液晶素子の場

合と同様にして作製できる。

【0040】また、図6に示すように、第2基板1bと柱状構造体2との間に基板の面積範囲にわたる電気絶縁性膜5及び配向膜6がこの順に形成された液晶素子も、本発明のさらに他の実施形態として挙げることができる。この液晶素子によると、図3の液晶素子と同様に、基板1a、1bの対向する面にそれぞれ設けられた電極間の電氣的短絡が防止されるとともに、初期状態において液晶分子が所定の配向状態となる。この液晶素子は、第2基板1bの電極形成面上に予め電気絶縁性膜5及び配向膜6を形成しておき、その他は図1の液晶素子の場合と同様にして作製できる。

【0041】なお、図3、図4及び図6の液晶素子を作製するにあたり、第2基板1b上に配向膜をスピンコーティング法等の方法で形成しておくのに加えて、第1基板1a上に形成した柱状構造体2の上面に配向膜の材料をスプレー塗布し、高温（例えば200℃）で焼き締めることで配向膜を形成することもできる。この後、両基板1a及び1bの配向膜を高温（例えば200℃）の温度下で貼り合わせることにより、両基板1a、1b間の接着力を向上させることができる。

【0042】以上説明した液晶素子を電圧印加により駆動するにあたっては、高低2種類の電圧を印加して液晶分子の配列を切り換える。例えばコレステリック相を示す液晶を用いる場合、高低2種類のパルス電圧を印加し液晶分子の配列をプレーナ配列とフォーカルコニック配列との間で切替える。この状態は電圧印加停止後も安定に保持される。

【0043】コレステリック相を示す液晶は、ヘリカル軸が基板に対して垂直に並んだプレーナ配列状態でヘリカルピッチと該液晶の平均屈折率の積に対応する波長の光を選択的に反射する。従って、選択反射波長が例えば赤色域、青色域、緑色域にある液晶を用いれば、プレーナ配列状態で各波長の光を選択的に反射してそれぞれ赤、青、緑に着色して見える。また、各色の液晶層を積層することによりマルチカラー表示も可能である。また、選択反射波長を例えば赤外域に設定することにより透明に見える。カイラルネマティック液晶では、カイラル剤の添加量を調整してヘリカルピッチを調整することにより、選択反射波長を調整できる。

【0044】また、コレステリック相を示す液晶は、ヘリカル軸が不規則な方向を向いたフォーカルコニック配列状態で入射光を散乱して白濁して見える。コレステリック液晶の選択反射波長が可視域にある場合のように、そのヘリカルピッチが短いと散乱が小さくなって、ヘリカル軸が基板に対してほぼ平行に並ぶようになり、透明に近い状態が得られる。

【0045】従って、プレーナ配列とフォーカルコニック配列の2状態を切り換えることにより、選択反射（プレーナ配列）-透明（フォーカルコニック配列）、透明

（プレーナ配列）-白濁（フォーカルコニック配列）等の表示を行うことができる。なお、ネマティック液晶を単独で用いる方法、例えば、偏光板2枚を直交させて液晶層を挟んで設置し、上部偏光板を通過した光を液晶分子の光学異方性 $\Delta n$ の効果により液晶分子のねじれに沿って回転させ、下部の偏光板を通過させることによって明るい状態とする一方、液晶層に電界を印加し液晶分子のねじれが解けた状態においては、偏波面を回転させる効果がないため入射光は下部の偏光板によって遮られ暗い状態となる、いわゆるTN方式にも適用可能である。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。以下の各例において、反射率の測定は反射型分光測色計CM-1000（ミノルタ社製）を用いて分光反射率（Y値）を測定することで行った。Y値が小さいほど透明である。また、コントラストは（高反射率状態でのY値/低反射率状態でのY値）で与えられる。

実施例1

良く洗浄された第1のITO電極付きガラス基板を200℃で30分間脱水ベーキングし、メラミン系樹脂からなるホトレジスト材料（SP値10、ネガ型、JSR社製）を5 $\mu\text{m}$ 、12 $\mu\text{m}$ 、18 $\mu\text{m}$ の厚膜となるようにそれぞれスピンコーティングした。次いで、該塗膜を100℃で5分間プレベーキングし、複数の柱状構造体を得られるような複数の開口を有するフォトマスクを該塗膜上に設け、該フォトマスクを介して該ホトレジスト材料塗膜を紫外線照射装置を用いて露光した。次いで、100℃で3分間露光後ベーキングを行い、現像を行った。次いで、純水で洗浄後、乾燥させた。さらに、ポスト露光と100℃で5分間のポストベーキングを行い、柱状構造体を得た。

【0047】なお、ホトレジスト材料のSP値は、予めSP値の分かっている有機溶剤と混合し、相溶する（透明状態を維持する）か相溶しない（白濁する）かを目視にて判断し、該ホトレジスト材料が相溶した有機溶剤のSP値と同じであるとした。以下の各実施例においても同様である。膜厚計で柱状構造体の高さを測定したところ、それぞれ5 $\mu\text{m}$ 、12 $\mu\text{m}$ 、18 $\mu\text{m}$ の膜厚であった。以上の工程により得られる柱状構造体の高さは基板上に塗布したホトレジスト材料の厚みと同じであることが確認された。

【0048】次いで、第1基板上の柱状構造体の上に、第2のITO電極付きガラス基板を電極形成面を該柱状構造体の方に向けて被せ、スペーサ入りの封止剤フォトレック（積水ファインケミカル社製）を用いて基板周縁部間を封止及び接着し、空セルを得た。次いで、空セルにSP値7の、エステル系ネマティック液晶（屈折率異方性 $\Delta n = 0.170$ 、誘電率異方性 $\Delta \epsilon = 30$ 、等方相への相転移温度 $T_{N-I} = 100^\circ\text{C}$ ）にカイラル材料



(S-811、メルク社製)を添加したカイラルネマティック液晶を注入した。5 $\mu$ mの柱状構造体を有する空セルには青色領域に選択反射波長を有するようにカイラル材料の添加量を調整した液晶を注入し、12 $\mu$ mの柱状構造体を有する空セルには緑色領域に選択反射波長を有するようにカイラル材料の添加量を調整した液晶を注入し、18 $\mu$ mの柱状構造体を有する空セルには赤色領域に選択反射波長を有するようにカイラル材料の添加量を調整した液晶を注入し、液晶素子を得た。

【0049】これらの液晶素子に比較的高いパルス電圧を印加すると、パルス電圧除去後、液晶がブレーナ状態となってそれぞれ青、緑及び赤に表示された。また、これらの液晶素子に比較的低いパルス電圧を印加すると、パルス電圧除去後、いずれも透明状態となった。各液晶素子に電圧印加してデバイス性能を測定したところ、以下に示すように良好な性能が得られた。すなわち、青では駆動電圧は30V（フォーカルコニック配列）／50V（ブレーナ配列）、コントラストは5.4、ブレーナ配列での反射率は23%であった。緑では駆動電圧は30V（フォーカルコニック配列）／60V（ブレーナ配列）、コントラストは14.6、ブレーナ配列での反射率は22%であった。赤では駆動電圧は55V（フォーカルコニック配列）／100V（ブレーナ配列）、コントラストは4、ブレーナ配列での反射率は27%であった。

【0050】また、前記と同様の工程で、但しフォトマスクを介さず全面的に露光して得たレジスト膜の上に、前記青、緑及び赤の各液晶を滴下し、接触角計（協和界面科学社製、CA-X）を用いて柱状構造体と各液晶との接触角を測定した。接触角は青で6°、緑で13°、赤で12°であった。

#### 実施例2

前記実施例1において、前記ホトレジスト材料（SP値10）に代えて、メラミン系樹脂からなるホトレジスト材料（SP値15、ネガ型、JSR社製）を用いた他は、前記実施例1と同様にして青、緑及び赤色表示を行える各液晶素子を得た。

【0051】各液晶素子に電圧印加してデバイス性能を測定したところ、以下に示すように良好な性能が得られた。すなわち、青では駆動電圧は30V（フォーカルコニック配列）／55V（ブレーナ配列）、コントラストは5.2、ブレーナ配列での反射率は24%であった。緑では駆動電圧は30V（フォーカルコニック配列）／60V（ブレーナ配列）、コントラストは15.3、ブレーナ配列での反射率は23%であった。赤では駆動電圧は50V（フォーカルコニック配列）／95V（ブレーナ配列）、コントラストは4.5、ブレーナ配列での反射率は28%であった。

【0052】また、前記と同様の工程で、但しフォトマスクを介さず全面的に露光して得たレジスト膜の上に、

前記青、緑及び赤の各液晶を滴下し、接触角計（協和界面科学社製、CA-X）を用いて柱状構造体と各液晶との接触角を測定した。接触角は青で5°、緑で15°、赤で11°であった。

#### 実施例3

前記実施例1において、前記ホトレジスト材料（SP値10）に代えて、メラミン系樹脂からなるホトレジスト材料（SP値12、ネガ型、JSR社製）を用いた他は、前記実施例1と同様にして青、緑及び赤色表示を行える各液晶素子を得た。

【0053】各液晶素子に電圧印加してデバイス性能を測定したところ、以下に示すように良好な性能が得られた。すなわち、青では駆動電圧は29V（フォーカルコニック配列）／52V（ブレーナ配列）、コントラストは5.4、ブレーナ配列での反射率は24%であった。緑では駆動電圧は30V（フォーカルコニック配列）／60V（ブレーナ配列）、コントラストは14.9、ブレーナ配列での反射率は23%であった。赤では駆動電圧は50V（フォーカルコニック配列）／100V（ブレーナ配列）、コントラストは4.2、ブレーナ配列での反射率は28%であった。

【0054】また、前記と同様の工程で、但しフォトマスクを介さず全面的に露光して得たレジスト膜の上に、前記青、緑及び赤の各液晶を滴下し、接触角計（協和界面科学社製、CA-X）を用いて柱状構造体と各液晶との接触角を測定した。接触角は青で5°、緑で14°、赤で13°であった。

#### 実施例4

前記実施例1において、前記ホトレジスト材料（SP値10）に代えて、メラミン系樹脂からなるホトレジスト材料（SP値14、ネガ型、JSR社製）を用いた他は、前記実施例1と同様にして青、緑及び赤色表示を行える各液晶素子を得た。

【0055】各液晶素子に電圧印加してデバイス性能を測定したところ、以下に示すように良好な性能が得られた。すなわち、青では駆動電圧は30V（フォーカルコニック配列）／53V（ブレーナ配列）、コントラストは5.3、ブレーナ配列での反射率は23%であった。緑では駆動電圧は30V（フォーカルコニック配列）／59V（ブレーナ配列）、コントラストは15.1、ブレーナ配列での反射率は23%であった。赤では駆動電圧は50V（フォーカルコニック配列）／98V（ブレーナ配列）、コントラストは4.3、ブレーナ配列での反射率は28%であった。

【0056】また、前記と同様の工程で、但しフォトマスクを介さず全面的に露光して得たレジスト膜の上に、前記青、緑及び赤の各液晶を滴下し、接触角計（協和界面科学社製、CA-X）を用いて柱状構造体と各液晶との接触角を測定した。接触角は青で5°、緑で13°、赤で12°であった。

## 実施例5

良く洗浄された第1のITO電極付きガラス基板を乾燥炉内で80℃で15分間加熱した後、ポリイミド配向膜をスピンコーティングし、ホットプレートにて80℃で5分間加熱し、乾燥炉内で180℃で2時間加熱した。この配向膜付き第1基板を200℃で30分間脱水ベーキングし、メラミン系樹脂からなるホトレジスト材料 (SP値10、ネガ型、JSR社製) をスピンコーティングした。次いで、該塗膜を100℃で5分間プレベーキングし、複数の柱状構造体を得られるような複数の開口を有するフォトマスクを該塗膜上に設け、該フォトマスクを介して該ホトレジスト材料塗膜を紫外線照射装置を用いて露光した。次いで、100℃で3分間露光後ベーキングし、現像を行った。次いで、純水で洗浄後、乾燥させた。さらに、ポスト露光と100℃で5分間のポストベーキングを行い、柱状構造体を得た。膜厚計で柱状構造体の高さを測定したところ7 $\mu$ mであった。

【0057】次いで、第1基板上の柱状構造体の上に、同様にITO電極形成面にポリイミド配向膜を形成した第2のガラス基板を配向膜形成面を該柱状構造体の方向に向けて被せ、スペーサ入りの封止剤フォトレック (積水ファインケミカル社製) を用いて基板周縁部間を封止及び接着し、空セルを得た。次いで、この空セルにSP値7の緑色領域に選択反射波長を有する、エステル系ネマティック液晶にカイラル材料を添加したカイラルネマティック液晶を注入して液晶素子を得た。

【0058】この液晶素子に電圧印加してデバイス性能を測定したところ、駆動電圧は60V (フォーカルコニック配列) / 90V (プレーナ配列)、コントラストは8.1、プレーナ配列での反射率は27%と、良好なデバイス特性が得られた。また、前記と同様の工程で、但しフォトマスクを介さず全面的に露光して得たレジスト膜の上に、前記液晶を滴下し、接触角計 (協和界面科学社製、CA-X) を用いて柱状構造体と液晶との接触角を測定したところ、14°であった。

## 実施例6

良く洗浄された第1のITO電極付きガラス基板を200℃で30分間脱水ベーキングし、メラミン系樹脂からなるホトレジスト材料 (SP値10、ネガ型、JSR社製) をスピンコーティングした。次いで、該塗膜を100℃で5分間プレベーキングし、複数の柱状構造体を得られるような複数の開口を有するフォトマスクを該塗膜上に設け、該フォトマスクを介して該ホトレジスト材料塗膜を紫外線照射装置を用いて露光した。次いで、100℃で3分間露光後ベーキングし、現像を行った。次いで、純水で洗浄後、乾燥させた。さらに、ポスト露光と100℃で5分間のポストベーキングを行い、柱状構造体を得た。この柱状構造体の高さを測定したところ7 $\mu$ mであった。

【0059】次いで、第1基板上の柱状構造体の上に、

ポリアミック酸タイプの配向膜を設けた。この配向膜は、柱状構造体上に配向膜材料をスプレー塗布し、200℃で焼き締めることで形成した。また、第2のITO電極付きガラス基板の該電極形成面上にも同じ配向膜を設け、該配向膜を第1電極上の配向膜と合わせるようにしてこれに被せ、温度200℃にて両配向膜を貼り合わせた。また、スペーサ入りの封止剤フォトレック (積水ファインケミカル社製) を用いて基板周縁部間を封止及び接着し、空セルを得た。

【0060】この空セルにSP値7の緑色に選択反射波長を有する、エステル系ネマティック液晶にカイラル材料を添加したカイラルネマティック液晶を注入した。この液晶素子に電圧印加してデバイス性能を測定したところ、駆動電圧は35V (フォーカルコニック配列) / 65V (プレーナ配列)、コントラストは8、プレーナ配列での反射率は23%と、良好なデバイス特性が得られた。

【0061】また、前記と同様の工程で、但しフォトマスクを介さず全面的に露光して得たレジスト膜の上に、前記液晶を滴下し、接触角計 (協和界面科学社製、CA-X) を用いて柱状構造体と液晶との接触角を測定したところ、16°であった。

## 実施例7

前記実施例1において、SP値7のカイラルネマティック液晶に代えて、SP値7のエステル系ネマティック液晶 (屈折率異方性 $\Delta n = 0.170$ 、誘電率異方性 $\Delta \epsilon = 30$ 、等方相への相転移温度 $T_{N-I} = 100^\circ\text{C}$ ) を用いた他は、前記実施例1と同様にして液晶素子を得た。

【0062】この液晶素子の上下に互いに直交する偏光板を配置しTN方式の液晶素子を構成した。そして、この液晶素子に電圧を印加して素子特性を測定したところ、駆動電圧0Vで透過率93%、駆動電圧2.3Vで透過率10%の良好なデバイス特定が得られた。また、前記と同様の工程で、但しフォトマスクを介さず全面的に露光して得たレジスト膜の上に、前記ネマティック液晶を滴下し、接触角計 (協和界面科学社製、CA-X) を用いて柱状構造体と液晶との接触角を測定したところ13°であった。

## 実施例8

前記実施例3において、SP値7のカイラルネマティック液晶に代えて、SP値7のエステル系ネマティック液晶 (屈折率異方性 $\Delta n = 0.170$ 、誘電率異方性 $\Delta \epsilon = 30$ 、等方相への相転移温度 $T_{N-I} = 100^\circ\text{C}$ ) を用いた他は、前記実施例3と同様にして液晶素子を得た。

【0063】この液晶素子の上下に互いに直交する偏光板を配置しTN方式の液晶素子を構成した。そして、この液晶素子に電圧を印加して素子特性を測定したところ、駆動電圧0Vで透過率95%、駆動電圧2.3Vで透過率12%の良好なデバイス特定が得られた。また、前記と同様の工程で、但しフォトマスクを介さず全面的

に露光して得たレジスト膜の上に、前記ネマティック液晶を滴下し、接触角計（協和界面科学社製、CA-X）を用いて柱状構造体と液晶との接触角を測定したところ16°であった。

#### 実施例9

良く洗浄された第1のITO電極付きガラス基板を200℃で30分間脱水ベーキングし、アクリル系樹脂からなるホトレジスト材料（SP値11、ポジ型、東京応化工業社製）を3μm、10μm、19μmの厚膜となるようにそれぞれスピンコーティングした。次いで、該塗膜を110℃で3分間プレベーキングし、複数の柱状構造体を得られるような複数の開口を有するフォトマスクを該塗膜上に設け、該フォトマスクを介して該ホトレジスト材料塗膜を紫外線照射装置を用いて露光し、常温で現像を行った。次いで、純水で洗浄後、乾燥させた後、3%シュウ酸アンモニウムで洗浄し、純水で洗浄し、乾燥させた。さらに、ポスト露光と220℃で3分間のポストベーキングを行い、柱状構造体を得た。

【0064】膜厚計で柱状構造体の高さを測定したところ、それぞれ3μm、10μm、19μmの膜厚であった。以上の工程により得られる柱状構造体の高さは基板上に塗布したホトレジスト材料の厚みと同じであることが確認された。次いで、第1基板上の柱状構造体の上に、第2のITO電極付きガラス基板を電極形成面を該柱状構造体の方に向けて被せ、スペーサ入りの封止剤フトレック（積水ファインケミカル社製）を用いて基板周縁部間を封止及び接着し、空セルを得た。次いで、空セルにSP値7の、エステル系ネマティック液晶にカイラル材料を添加したカイラルネマティック液晶を注入した。3μmの柱状構造体を有する空セルには青色領域に選択反射波長を有するようにカイラル材料の添加量を調整した液晶を注入し、10μmの柱状構造体を有する空セルには緑色領域に選択反射波長を有するようにカイラル材料の添加量を調整した液晶を注入し、19μmの柱状構造体を有する空セルには赤色領域に選択反射波長を有するようにカイラル材料の添加量を調整した液晶を注入し、各液晶素子を得た。

【0065】各液晶素子に電圧印加してデバイス性能を測定したところ、以下に示すように良好な性能が得られた。すなわち、青では駆動電圧は45V（フォーカルコニック配列）／70V（ブレーナ配列）、コントラストは2.5、ブレーナ配列での反射率は27%であった。緑では駆動電圧は40V（フォーカルコニック配列）／85V（ブレーナ配列）、コントラストは7.9、ブレーナ配列での反射率は30%であった。赤では駆動電圧は60V（フォーカルコニック配列）／115V（ブレーナ配列）、コントラストは2.3、ブレーナ配列での反射率は31%であった。

【0066】また、前記と同様の工程で、但しフォトマスクを介さず全面的に露光して得たレジスト膜の上に、

前記青、緑及び赤の各液晶を滴下し、接触角計（協和界面科学社製、CA-X）を用いて柱状構造体と各液晶との接触角を測定した。接触角は青で10°、緑で12°、赤で16°であった。

#### 実施例10

前記実施例9において、前記ホトレジスト材料（SP値11）に代えて、アクリル系樹脂からなるホトレジスト材料（SP値14、ポジ型、東京応化工業社製）を用いた他は、前記実施例9と同様にして青、緑及び赤色表示を行える各液晶素子を得た。

【0067】各液晶素子に電圧印加してデバイス性能を測定したところ、以下に示すように良好な性能が得られた。すなわち、青では駆動電圧は50V（フォーカルコニック配列）／80V（ブレーナ配列）、コントラストは2.3、ブレーナ配列での反射率は25%であった。緑では駆動電圧は45V（フォーカルコニック配列）／90V（ブレーナ配列）、コントラストは7.6、ブレーナ配列での反射率は29%であった。赤では駆動電圧は65V（フォーカルコニック配列）／125V（ブレーナ配列）、コントラストは2.0、ブレーナ配列での反射率は29%であった。

【0068】また、前記と同様の工程で、但しフォトマスクを介さず全面的に露光して得たレジスト膜の上に、前記青、緑及び赤の各液晶を滴下し、接触角計（協和界面科学社製、CA-X）を用いて柱状構造体と各液晶との接触角を測定した。接触角は青で11°、緑で13°、赤で17°であった。

#### 実施例11

前記実施例1において、前記ITO電極付きガラス基板に代えて、ITO電極付きプラスチック製基板を用い、200℃での基板の脱水ベーキングを行わなかった他は、前記実施例1と同様にして青、緑及び赤色表示を行える各液晶素子を得た。

【0069】各液晶素子に電圧印加してデバイス性能を測定したところ、以下に示すように良好な性能が得られた。すなわち、青では駆動電圧は30V（フォーカルコニック配列）／50V（ブレーナ配列）、コントラストは5.4、ブレーナ配列での反射率は23%であった。緑では駆動電圧は30V（フォーカルコニック配列）／60V（ブレーナ配列）、コントラストは14.6、ブレーナ配列での反射率は22%であった。赤では駆動電圧は55V（フォーカルコニック配列）／100V（ブレーナ配列）、コントラストは4、ブレーナ配列での反射率は27%であった。

【0070】また、前記と同様の工程で、但しフォトマスクを介さず全面的に露光して得たレジスト膜の上に、前記青、緑及び赤の各液晶を滴下し、接触角計（協和界面科学社製、CA-X）を用いて柱状構造体と各液晶との接触角を測定した。接触角は青で9°、緑で16°、赤で15°であった。

## 実施例12

良く洗浄された第1のITO電極付きガラス基板を200℃で30分間脱水ベーキングし、メラミン系樹脂からなるホトレジスト材料 (SP値10、ネガ型、JSR社製) を5 $\mu$ m、12 $\mu$ m、18 $\mu$ mの厚膜となるようにそれぞれスピンコーティングした。次いで、該塗膜を100℃で5分間プレベーキングし、複数の柱状構造体を得られるような複数の開口を有するフォトマスクを該塗膜上に設け、該フォトマスクを介して該ホトレジスト材料塗膜を紫外線照射装置を用いて露光した。次いで、100℃で3分間露光後ベーキングを行い、現像を行った。次いで、純水で洗浄後、乾燥させた。さらに、ポスト露光と100℃で5分間のポストベーキングを行い、柱状構造体を得た。

【0071】次いで、電極形成面に直径5 $\mu$ m、12 $\mu$ m、18 $\mu$ mのスペーサを散布した第2のITO電極付きガラス基板を準備し、第1基板上の柱状構造体の上に、第2のITO電極付きガラス基板を電極形成面 (スペーサ散布面) を該柱状構造体の方に向けて被せた。さらに、スペーサ入りの封止剤XN-21-S (三井化学社製) を用いて基板周縁部間を封止し、基板両側から治具を用いて加圧しながら180℃で2時間加熱して該封止剤を硬化させて両基板を接着し、空セルを得た。このとき、膜厚計を用いてセルギャップを測定したところ、それぞれ5 $\mu$ m、12 $\mu$ m、18 $\mu$ mであった。

【0072】次いで、空セルにSP値7の、エステル系ネマティック液晶 (屈折率異方性 $\Delta n=0.170$ 、誘電率異方性 $\Delta \epsilon=3.0$ 、等方相への相転移温度 $T_{N-I}=100^\circ\text{C}$ ) にカイラル材料 (S-811、メルク社製) を添加したカイラルネマティック液晶を注入した。5 $\mu$ mの柱状構造体を有する空セルには青色領域に選択反射波長を有するようにカイラル材料の添加量を調整した液晶を注入し、12 $\mu$ mの柱状構造体を有する空セルには緑色領域に選択反射波長を有するようにカイラル材料の添加量を調整した液晶を注入し、18 $\mu$ mの柱状構造体を有する空セルには赤色領域に選択反射波長を有するようにカイラル材料の添加量を調整した液晶を注入し、液晶素子を得た。

【0073】各液晶素子に電圧印加してデバイス性能を測定したところ、以下に示すように良好な性能が得られた。すなわち、青では駆動電圧は30V (フォーカルコニック配列) / 50V (プレーナ配列)、コントラストは5.3、プレーナ配列での反射率は22%であった。緑では駆動電圧は30V (フォーカルコニック配列) / 60V (プレーナ配列)、コントラストは14.5、プレーナ配列での反射率は22%であった。赤では駆動電圧は50V (フォーカルコニック配列) / 95V (プレーナ配列)、コントラストは3.9、プレーナ配列での反射率は26%であった。

【0074】なお、この実施例12は、前記実施例1に

おいて、ホトレジスト材料塗膜の膜厚と同じ直径のスペーサを用いたものであるが、実施例1で形成された柱状構造体の高さと同じセルギャップが得られた。また、この液晶素子の駆動電圧、コントラスト及びプレーナ配列での反射率は、それぞれ実施例1の液晶素子と略同じであった。これらのことから、柱状構造体を形成するとともにスペーサを併用しても、デバイス特性には影響を及ぼさないとともに、スペーサを用いない場合と同様に所望の厚さの液晶層が得られることが分かる。

## 比較例1

良く洗浄された第1のITO電極付きガラス基板を200℃で30分間脱水ベーキングし、アクリル系樹脂からなるホトレジスト材料 (SP値8、ネガ型、JSR社製) を5 $\mu$ m、12 $\mu$ m、18 $\mu$ mの厚膜となるようにそれぞれスピンコーティングした。次いで、該塗膜を90℃で5分間プレベーキングし、複数の柱状構造体を得られるような複数の開口を有するフォトマスクを該塗膜上に設け、該フォトマスクを介して該ホトレジスト材料塗膜を紫外線照射装置を用いて露光し、現像を行った。次いで、純水で洗浄後、乾燥させた。さらに、ポスト露光と130℃で5分間のポストベーキングを行い、柱状構造体を得た。

【0075】膜厚計で柱状構造体の高さを測定したところ、それぞれ5 $\mu$ m、12 $\mu$ m、18 $\mu$ mの膜厚であった。次いで、第1基板上の柱状構造体の上に、第2のITO電極付きガラス基板を電極形成面を該柱状構造体の方に向けて被せ、スペーサ入りの封止剤フォトレック (積水ファインケミカル社製) を用いて基板周縁部間を封止及び接着し、空セルを得た。次いで、空セルにSP値7の、エステル系ネマティック液晶にカイラル材料を添加したカイラルネマティック液晶を注入した。5 $\mu$ mの柱状構造体を有する空セルには青色領域に選択反射波長を有するようにカイラル材料の添加量を調整した液晶を注入し、12 $\mu$ mの柱状構造体を有する空セルには緑色領域に選択反射波長を有するようにカイラル材料の添加量を調整した液晶を注入し、液晶素子を得た。なお、18 $\mu$ mの柱状構造体を有する空セルは用いなかった。

【0076】各液晶素子に電圧印加してデバイス性能を測定したところ、青では駆動電圧は25V (フォーカルコニック配列) / 65V (プレーナ配列)、コントラストは1.3、プレーナ配列での反射率は28%であり、コントラストが非常に低かった。また、緑では駆動電圧は40V (フォーカルコニック配列) / 90V (プレーナ配列)、コントラストは5.9、プレーナ配列での反射率は18%であり、プレーナ状態での反射率が非常に低かった。

【0077】なお、前記と同様にして得た高さ7 $\mu$ mの柱状構造体間に、前記と同様のSP値7の、エステル系ネマティック液晶にカイラル材料を添加したカイラルネマティック液晶 (緑色に選択反射波長を有するもの) を

満たし、2時間放置した後、該液晶をn-ヘキサンで洗い流し、乾燥させた。この柱状構造体に金を蒸着したサンプルを走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察したところ、外形が崩れ、高さが低下していた。

【0078】また、前記と同様の工程で、但しフォトマスクを介さず全面的に露光して得たレジスト膜の上に、前記青、緑の各液晶及び別途調製した赤の液晶を滴下し、接触角計（協和界面科学社製、CA-X）を用いて柱状構造体と各液晶との接触角を測定した。接触角は青で21°、緑で17°、赤で25°であった。

#### 比較例2

良く洗浄された第1のITO電極付きガラス基板を200℃で30分間脱水ベーキングし、アクリル系樹脂からなるホトレジスト材料（SP値7、ネガ型、JSR社製）を5μm、12μm、18μmの膜厚となるようにスピンコーティングした。次いで、該塗膜を80℃で5分間プレベーキングし、複数の柱状構造体を得られるような複数の開口を有するフォトマスクを該塗膜上に設け、該フォトマスクを介して該ホトレジスト材料塗膜を紫外線照射装置を用いて露光し、現像を行った。次いで、純水で洗浄後、乾燥させた。さらに、ポスト露光と110℃で5分間のポストベーキングを行い、柱状構造体を得た。

【0079】膜厚計で柱状構造体の高さを測定したところ、それぞれ5μm、12μm、18μmの膜厚であった。次いで、第1基板上の柱状構造体の上に、第2のITO電極付きガラス基板を電極形成面を該柱状構造体の方に向けて被せ、スペーサ入りの封止剤フォトレック（積水ファインケミカル社製）を用いて基板周縁部間を封止及び接着し、空セルを得た。次いで、空セルにSP値7の、エステル系ネマチック液晶にカイラル材料を添加したカイラルネマチック液晶を注入した。5μmの柱状構造体を有する空セルには青色領域に選択反射波長を有するようにカイラル材料の添加量を調整した液晶を注入し、12μmの柱状構造体を有する空セルには緑色領域に選択反射波長を有するようにカイラル材料の添加量を調整した液晶を注入し、液晶素子を得た。なお、18μmの柱状構造体を有する空セルは用いなかった。

【0080】各液晶素子に電圧印加してデバイス性能を測定したところ、青では駆動電圧は28V（フォーカルコニック配列）／67V（ブレーナ配列）、コントラストは1.1、ブレーナ配列での反射率は27%であり、コントラストが非常に低かった。また、緑では駆動電圧は38V（フォーカルコニック配列）／88V（ブレーナ配列）、コントラストは5.7、ブレーナ配列での反射率は17%であり、ブレーナ状態での反射率が非常に低かった。

【0081】なお、前記と同様にして得た高さ12μmの柱状構造体間に、前記と同様のSP値7の、エステル系ネマチック液晶にカイラル材料を添加したカイラル

ネマチック液晶（緑色に選択反射波長を有するもの）を満たし、2時間放置した後、該液晶をn-ヘキサンで洗い流し、乾燥させた。この柱状構造体に金を蒸着したサンプルを走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察したところ、溶解が進み外形が著しく崩れ、高さが低下していた。

【0082】また、前記と同様の工程で、但しフォトマスクを介さず全面的に露光して得たレジスト膜の上に、前記青、緑の各液晶及び別途調製した赤の液晶を滴下し、接触角計（協和界面科学社製、CA-X）を用いて柱状構造体と各液晶との接触角を測定した。接触角は青で23°、緑で19°、赤で28°であった。

#### 比較例3

良く洗浄された第一のITO電極付きガラス基板を200℃で30分間脱水ベーキングし、環化ポリイソブレン系ホトレジスト（SP値7、ネガ型、東京応化製OMR-83）を7μmの膜厚となるようにスピンコーティングし、フォトマスクを用いて露光し、現像をへて柱状構造を得た。この7μmの柱状構造体間に、前記と同様のSP値7の、エステル系ネマチック液晶にカイラル材料を添加したカイラルネマチック液晶（緑に選択波長を有するもの）を満たし、2時間放置した後、該液晶をn-ヘキサンで洗い流し、乾燥させた。この柱状構造体に金を蒸着したサンプルを走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察したところ、外形が崩れ、高さが低下していた。

【0083】また、前記と同様の工程で、但しフォトマスクを介さず全面的に露光して得たレジスト膜の上に、前記青、緑の各液晶及び別途調整した赤の液晶を滴下し、接触角計（協和界面科学社製、CA-X）を用いて柱状構造体と各液晶との接触角を測定した。接触角は青で25°、緑で19°、赤で27°であった。以上の結果、ホトレジスト材料のSP値が10～15の範囲にある本発明実施例1～12により得られた液晶素子は、SP値が8以下の範囲にある液晶と組み合わせ使用した場合に、いずれも良好なコントラスト及び反射率を示したことが分かる。これに対して、ホトレジスト材料のSP値が7又は8である比較例1及び2により得られた各液晶素子は、SP値7の液晶と組み合わせ使用した場合に、十分なコントラスト及び反射率が得られなかったことが分かる。

【0084】なお、最終的に得られる柱状構造体の高さは基板上に塗布したホトレジスト材料膜の厚みと同様であったことから、ホトレジスト材料を用いた本発明方法により、スペーサを用いなくても、所望の高さの柱状構造体を簡単に形成できることも分かる。なお、ホトレジストからなる柱状構造体を形成するとともにスペーサを併用しても、同様の良好なデバイス特性を有する液晶素子が得られることも分かる。

#### 【0085】

【発明の効果】以上説明したように本発明によると、少

なくとも一方が透明な一対の基板間に液晶を封入した液晶素子であって、従来素子に比べて基板の硬軟に影響されることがなく、また、長期にわたり液晶層の厚みを一定に保つことができ、これにより所望のコントラスト及び反射率が安定的に得られる液晶素子及びその簡単な製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施形態である液晶素子の断面を示す図である。

【図2】本発明の他の実施形態である液晶素子の断面を示す図である。

【図3】本発明のさらに他の実施形態である液晶素子の断面を示す図である。

【図4】本発明のさらに他の実施形態である液晶素子の断面を示す図である。

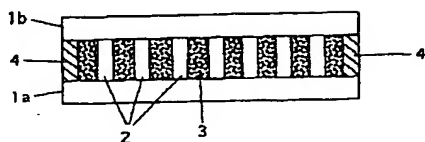
【図5】本発明のさらに他の実施形態である液晶素子の断面を示す図である。

【図6】本発明のさらに他の実施形態である液晶素子の断面を示す図である。

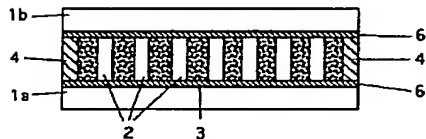
【符号の説明】

- 1a、1b 電極付き基板
- 2 柱状構造体
- 3 液晶
- 4 封止壁
- 5 電気絶縁性膜
- 6 配向膜

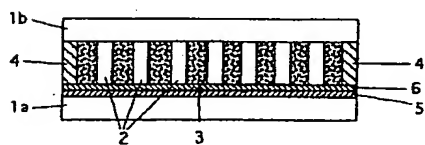
【図1】



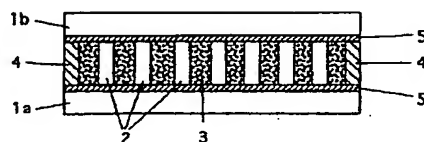
【図3】



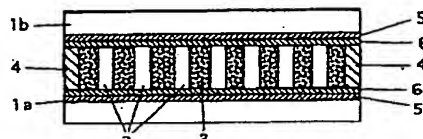
【図5】



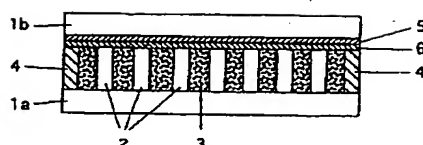
【図2】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 植田 秀昭  
大阪府中央区安土町二丁目3番13号 大阪  
国際ビル ミノルタ株式会社内

Fターム(参考) 2H089 LA09 MA04X NA14 PA01  
QA14 RA04 SA17